

УДК 541.183.5:544.77.023.522:532.631

**ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ
НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРИСТЫХ СЛОЕВ**© 2011 **К.П. Могильников, О.И. Семенова****Учреждение Российской академии наук Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,
Новосибирск**Статья поступила 27 ноября 2010 г.**С доработки — 11 февраля 2011 г.*

Предложен новый эллипсометрический способ измерения адсорбции в тонких слоях непосредственно в потоке смеси паров летучих жидкостей с инертным газом при атмосферном давлении. Способ позволяет определять основные структурные параметры нано- и микропористых материалов: средний размер пор, поверхность пор, распределение пор по размерам и полную пористость сорбентов. Описана методика определения модуля Юнга в наноразмерных пористых слоях с использованием спектроэллипсометра.

Ключевые слова: адсорбция, тонкие пористые пленки, эллипсометрия, модуль Юнга.

ВВЕДЕНИЕ

Прогресс в исследовании пористой структуры тонких слоев в последние 15 лет связан, в первую очередь, с потребностями микроэлектроники [1]. Для исследования тонких слоев были адаптированы известные методы измерений и предложены новые подходы и методики.

Метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (SAXS — Small Angle X-ray Scattering) успешно применяется для исследования объемных пористых материалов, так как он позволяет определить анизотропию строения пористых тел и идентифицировать различные периодические структуры [2, 4]. Модификация метода рассеяния — малоугловое рассеяние рентгеновских лучей при скользящем падении (GISAXS — Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering) [6] позволяет получить сразу двумерную картину рассеяния и определять регулярные структуры в пористом слое. Метод малоуглового рассеяния нейтронов (SANS — Small Angle Neutron Scattering) аналогичен SAXS, но вместо рентгеновских лучей используются нейтроны [8]. Достоинством этих методов является возможность обнаружения в образцах регулярных структур.

Метод измерения времени жизни позитрония (PALS — Positronium Annihilation Lifetime Spectroscopy) [9] в комбинации со спектроскопией аннигиляции позитрония (PAS — Positronium Annihilation Spectroscopy) [10] позволяет определить общую пористость и наличие в пленке пор разного размера. Методы PALS и PAS демонстрируют возможности применения разных физических принципов и явлений для измерения структуры слоев.

Основным инструментом исследования структуры мезопористых материалов являются адсорбционные методы в самых различных вариантах [3, 11]. Для исследования адсорбции в тонких слоях был разработан метод адсорбционной эллипсометрической порометрии (EP — Ellipsometric Porosimetry), основанный на измерениях оптических параметров пористого слоя с помощью эллипсометра [12–14]. Результаты эллипсометрических измерений представляют-

* E-mail: oisem@thermo.isp.nsc.ru

ся в виде углов Ψ и Δ , связанных с оптическими характеристиками образца, позволяющими определить толщину, показатель преломления и коэффициент поглощения тонкого слоя. Из изменений показателя преломления, в свою очередь, получают количество адсорбата в порах в зависимости от относительного давления паров адсорбата, т.е. изотерму адсорбции. Из изотермы адсорбции стандартными методами рассчитывается распределение пор по размерам.

Определение упругости тонких пористых слоев обычно основано на измерении дисперсии поверхностных акустических волн (SAWS — Surface Acoustic Wave Spectroscopy) и поверхностного Бриллюэновского рассеяния (SBS — Surface Brillouin Scattering) [16]. С помощью этих методов определяют скорость распространения акустических колебаний в тонких слоях и рассчитывают модуль Юнга. Измерения модуля Юнга проводятся также методом наноотпечатка (NI — NanoIndentation), в котором измеряется реакция тонкого слоя на вдавливание острого зонда — наноиндентора [17].

Высокая точность эллипсометрических измерений позволяет определять малые изменения толщины, вызванные капиллярными силами. По этим изменениям оказалось возможным определение модуля Юнга пористого слоя [18].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В обычном варианте установка для проведения исследований пористости на основе метода EP оснащена вакуумной камерой, системой откачки и контроля давления в камере [12–14]. В работе [19] было показано, что измерения адсорбции воды можно проводить при атмосферном давлении и комнатной температуре, определяя влажность подаваемого в камеру воздуха или инертного газа. Дальнейшее развитие этого метода позволило предложить новый, относительно простой способ измерения пористой структуры слоев [20]. В этом способе парциальное давление адсорбата определяется соотношением потоков чистого газа и газа, насыщенного парами адсорбата в барботере. Главной особенностью установки нового типа является отсутствие измерительной камеры для образцов — измерения проводятся прямо в газовом потоке, выходящем из специального сопла с отверстиями для пропускания луча эллипсометра. Для ускорения изменений парциального давления предложено использовать калиброванную струйную подачу жидкого адсорбата в поток чистого газа, что позволяет в течение 0,1 с менять парциальное давление адсорбата в зоне измерений. Как было показано в работе [21], коэффициент диффузии адсорбата в различных пористых пленках изменяется в очень широких пределах. Для мезопористых слоев он может быть порядка $2 \cdot 10^{-5}$ см²/с, а для микропористых — $2 \cdot 10^{-8}$ см²/с. Адсорбционное равновесие в мезопористой пленке толщиной 1000 Å наступит заведомо быстрее 0,1 с, и проведение полного цикла измерений адсорбции—десорбции вполне возможно в течение нескольких секунд.

С помощью установки нового типа были проведены измерения адсорбции на образцах пористой двуокиси кремния, полученных темплатным методом [22] из тетраэтоксисилана (ТЭОС, молярная масса 208 г/моль, Si(OC₂H₅)₄) с добавками различных сурфактантов — бромид цетилтриметиламмония (СТАВ, молярная масса 364 г/моль, C₁₆H₃₃N(CH₃)₃Br), диблоксополимер октадецил—полиэтиленгликоль (Brij76, молярная масса 693, C₁₈H₃₇(EO)₁₀) и амфилический триблоксополимер полиэтиленгликоль—полипропиленгликоль—полиэтиленгликоль (Pluronic P123, молярная масса 5800 г/моль, (EO)₂₀(PO)₇₀(EO)₂₀).

По оси ординат на рис. 1 представлен относительный объем пор. Адсорбция ИПС

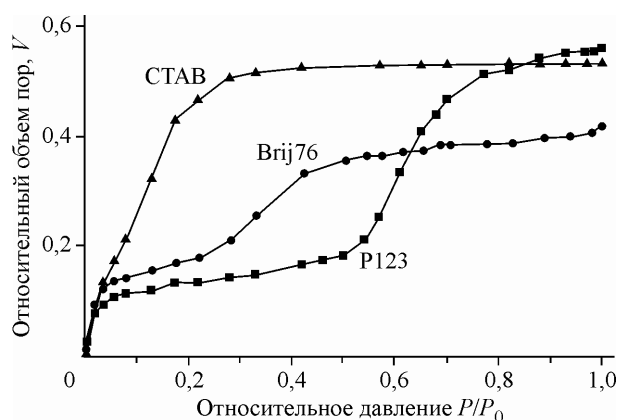


Рис. 1. Изотерма адсорбции изопропилового спирта (ИПС) в тонких слоях пористой двуокиси кремния на кремнии

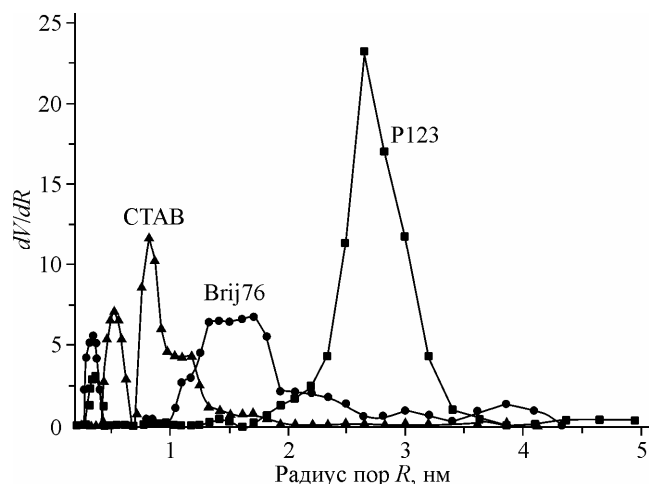


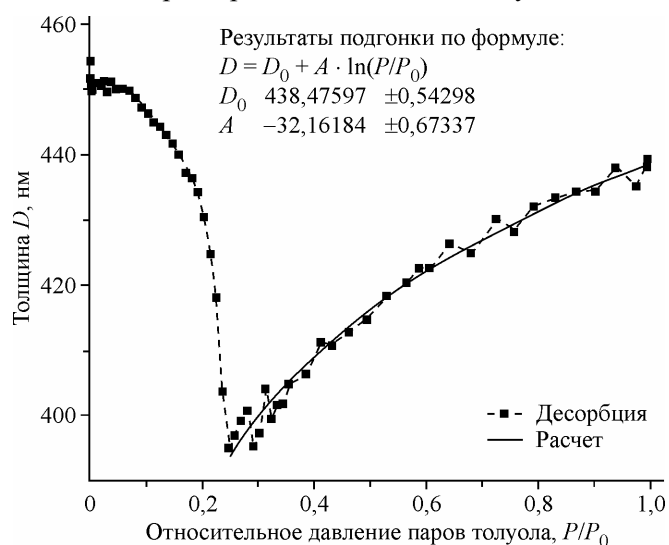
Рис. 2. Распределение пор по размерам, полученное из изотерм рис. 1

радиуса пор R . Мы также использовали эту модель, и результаты расчетов приведены на рис. 2.

Как видно из рисунка, для пористых слоев, полученных с использованием разных сурфактантов, преимущественный размер пор заметно отличается. У слоев, полученных с применением P123, средний радиус пор составляет 2,7 нм, с применением Brij76 средний радиус пор около 1,5 нм, а с применением СТАВ средний радиус пор менее 1 нм. Это свидетельствует о том, что при темплатном синтезе сурфактанты образуют мицеллы, размер которых находится в полной корреляции с размером молекул сурфактантов.

В методе EP при измерении адсорбции эллипсомер автоматическим образом измеряет углы Ψ и Δ , и каждой их паре сопоставляется значение давления адсорбата в камере. Как было показано в [12], основной эффект изменения Ψ и Δ с давлением адсорбата связан с изменением содержания адсорбата в пористой пленке. В то же время измерения адсорбции толуола в пленках пористого ксерогеля показали, что в некоторых случаях кривые адсорбции и десорбции могут заметно отличаться. Связано это с изменением толщины пористого слоя, вызванным капиллярными силами сжатия. Точности лазерного эллипсометра недостаточно для определения поведения толщины пленок во всем диапазоне измерений адсорбции, но это успешно реализуется с помощью спектроэллипсометра. На рис. 3 представлены экспериментальные результаты измерений толщины пористого слоя в процессе десорбции толуола и теоретическая кривая, описывающая сжатие пористого слоя капиллярными силами.

Представленная на рис. 3 зависимость толщины слоя от давления паров толуола имеет сложный характер. В частности, минимум толщины слоя соответствует давлению паров толуола,



ла, выше которого показатель преломления слоя имеет постоянное значение. Это означает, что при более высоких давлениях все доступные поры в измеряемом пористом слое заполнены, а толщина слоя меняется под действием капиллярных сил. Аналитическое описание реакции пористой среды на отрицательное давление, вызываемое капиллярными силами, является непростой задачей, но в случае тонкой пленки на жесткой подложке эта задача существенно упрощается в области

Рис. 3. Изменение толщины пористой пленки ксерогеля при десорбции толуола и расчетная кривая по уравнению (6)

больших давлений адсорбата, когда все поры в пленке заполнены. В этом случае отрицательное капиллярное давление в жидком адсорбате, которое действует во все стороны, можно считать приложенным к внешней поверхности пористого слоя, что значительно упрощает расчет упругой реакции слоя.

Согласно уравнению Лапласа, разность давлений пара P_g и жидкости P_l на границе мениска можно записать в виде

$$P_g - P_l = \frac{2G}{r}, \quad (1)$$

где G — поверхностное натяжение; r — радиус кривизны мениска. Для нашего случая давлением паров можно пренебречь, поскольку давление паров толуола составляет всего несколько килопаскалей, а капиллярное давление достигает сотен мегапаскалей. В свою очередь из уравнения Кельвина радиус кривизны мениска

$$r = -\frac{2GV_a}{RT \ln(P_a / P_0)}, \quad (2)$$

где V_a — молярный объем; R — газовая постоянная; T — температура.

Для зависимости отрицательного давления в жидком адсорбате от равновесного давления его паров над мениском можно записать:

$$P_l = -\frac{RT}{V_a \ln(P_a / P_0)}. \quad (3)$$

При условии полного заполнения пор адсорбатом давление приложено к поверхности пористой пленки и вызывает ее упругое сжатие, которое определяется модулем Юнга пленки. Согласно уравнению Гука, для толщины пленки D при сжатии пленки с силой F имеем:

$$D = D_0(1 - F / Y), \quad (4)$$

где D_0 — толщина пленки при отсутствии сжимающей силы; Y — модуль Юнга для пленки. Подставляя давление P_l из уравнения (3) вместо силы F в уравнение (4), получаем зависимость толщины пористой пленки от давления адсорбата

$$D = D_0 \left(1 + \frac{RT \ln(P_a / P_0)}{V_a Y} \right) \quad (5)$$

или

$$D = D_0 + A \ln(P_a / P_0), \quad (6)$$

где

$$A = \frac{D_0 RT}{V_a Y}. \quad (7)$$

Как видно из уравнения (6), толщина пористой пленки должна меняться логарифмически с изменением давления. Для определения модуля Юнга по экспериментальной кривой зависимости толщины пористой пленки от давления адсорбата необходимо построить зависимость толщины пленки от относительного давления адсорбата. Затем по этой зависимости определяют коэффициент A и толщину D_0 в уравнении (6), которое наилучшим образом описывает поведение толщины при высоких давлениях адсорбата. Пример такого расчета, представленный на рис. 3, показывает, что теоретическая зависимость (6) достаточно хорошо описывает экспериментальную кривую в области высоких давлений адсорбата. Определенный из такой аппроксимации коэффициент A связан со свойствами адсорбата, модулем Юнга Y и толщиной пленки D_0 уравнением (5), из которого и определяется модуль Юнга. Согласно этому уравнению, единственной молекулярной характеристикой адсорбата, используемой при определении модуля Юнга этим методом, является его молекулярный объем.

Из данных, представленных на рис. 4, коэффициент $A = 32,16$ нм, толщина $D_0 = 438,5$ нм. Подставляя в уравнение (5) значения A , D_0 , $T = 294$ К, $R = 8,134$ Дж/моль·град, молярный объем толуола $V_a = 106 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, получаем величину Y , равную $3,077 \cdot 10^8$ кг/м² = 0,31 ГПа. Это

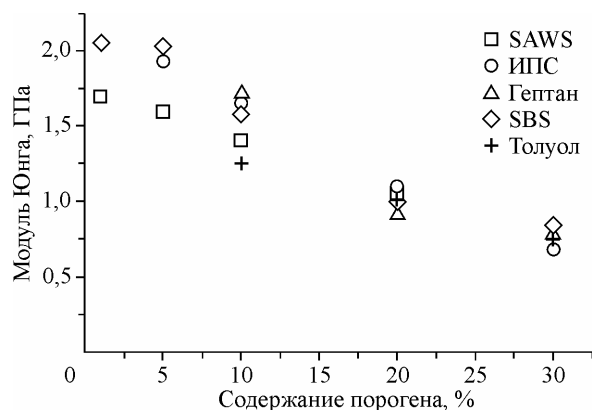


Рис. 4. Значения модуля Юнга для пленок на основе метилсеквиоксана с различным содержанием порогена, определенные методами SAWS, SBS и EP с различными адсорбатами — изопропиловым спиртом (ИПС), гептаном и толуолом

довольно малая величина по сравнению, например, с модулем Юнга для пленки термической двуокиси кремния, у которой $Y = 144$ ГПа [17].

Для проверки пригодности EP для определения модуля Юнга пористых пленок в работе [18] были проведены измерения одних и тех же пленок методом спектроскопии поверхностных акустических волн (SAWS) и по поверхностному Бриллюэновскому рассеянию света (SBS). Для измерений методом EP были использованы различные адсорбаты — гептан, толуол и изопропиловый спирт (ИПС). Следует отметить, что при определении модуля Юнга методом EP не используются никакие подгоночные параметры, а только справочные значения констант и молекулярных объемов. Измерялись нанесенные на кремниевые шайбы пористые пленки толщиной 0,4—1 мкм, полученные на основе метилсеквиоксана (MSSQ) с различным содержанием порогена. Полученные пленки имели бимодальное распределение пор по размерам. Исходная матрица без порогена была микропористой, с диаметром пор менее 2 нм, а концентрация порогена определяла общий объем мезопор, диаметр которых почти не зависел от пористости и составлял 3,5 нм. На рис. 4 представлены результаты измерений модуля Юнга таких пленок.

Как видно из рисунка, результаты измерений модуля Юнга методами SAWS, BLS и EP хорошо согласуются между собой. Следовательно, более экспрессный и простой метод EP позволяет определять не только структурные характеристики тонких пористых пленок, но также их модуль Юнга.

ВЫВОДЫ

Предложен новый способ исследования адсорбции в тонких пористых слоях паров летучих жидкостей при атмосферном давлении и комнатной температуре. Способ позволяет определять основные структурные параметры пористых наноразмерных слоев: поверхность и средний размер пор, распределение пор по размерам и полную пористость сорбентов. Использование спектрального эллипсометра существенно расширяет возможности нового метода и позволяет получать данные об упругих свойствах тонких пористых пленок.

Работа выполнена в рамках Интеграционного проекта ДВО РАН, СО РАН и КНР № 114.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maex K., Baklanov M.R., Shamiryani D. et al. // J. Appl. Phys. – 2003. – 93, N 11. – P. 8793.
2. Черемской П.Г. Методы исследования пористости твердых тел. – М.: Энергоатомиздат, 1985.
3. Карнаухова А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука, 1999.
4. Glatter O., Kratky O. Small Angles X-ray Scattering. – Academic Press, 1982.
5. Huang E., Toney M.F., Volkens W. et al. // Appl. Phys. Lett. – 2002. – 81, N 12. – P. 2232.
6. Levine J.R., Cohen J.B., Chung Y.W. et al. // J. Appl. Crystallogr. – 1989. – 22. – P. 528.
7. Doudan S., Mehdi A., Badaeu J.F. et al. // Thin Solid Films. – 2005. – 495. – P. 205.
8. Wu W., Wallace W.E., Lin E. et al. // Appl. Phys. Lett. – 2000. – 87. – P. 1193.
9. Gidley D.W., Frieze W.E., Dull T.L. et al. // Appl. Phys. Lett. – 2000. – 76. – P. 1282.
10. Petkov M.P., Weber M.H., Lynn K.G. et al. // Appl. Phys. Lett. – 2001. – 79. – P. 3884.
11. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. – М.: Мир, 1984.

12. *Baklanov M.R., Mogilnikov K.P., Polovinkin V.G. et al.* // J. Vac. Sci. Technol. – 2000. – **B18**, N 3. – P. 1385.
13. *Baklanov M.R., Mogilnikov K.P.* // Microelectronic Eng. – 2002. – **64**, N 1-4. – P. 335.
14. *Дульцев Ф.Н.* // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 4. – С. 693.
15. *Soles C.L., Lee H.J., Lin E.K., Wu W.L.* Pore Characterization in Low-k Dielectric Films Using X-ray Reflectivity: X-ray Porosimetry. – Washington: NIST: DC, 2004.
16. *Flannery C.M., Wittkowski T., Jung K.* // Appl. Phys Lett. – 2002. – **80**, N 24. – P. 4594.
17. *Bushan B.* Springer Handbook of Nanotechnology. – Springer, 2004.
18. *Mogilnikov K.P., Baklanov M.R.* // Electrochem. Solid. State Lett. – 2002. – **5**, N 12. – P. F29.
19. *Sakatani Y., Grosso D., Nicole L. et al.* // J. Mater. Chem. – 2006. – **16**. – P. 77.
20. *Могильников К.П., Семенова О.И.* Устройство для определения пористых характеристик тонких слоев (варианты). Патент РФ № 2374625, 27 ноября 2009.
21. *Shamiryam D.* Novel applications of ellipsometry and solvent probes for characterizing Cu/Low-K dielectric materials for advanced semiconductor interconnects. PhD thesis. – Belgium, Leuven, KUL, 2004.
22. *Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J. et al.* // Nature. – 1992. – **359**. – P. 710.